

УДК 543.253.65

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

А.В.Трубачев, М.А.Шумилова, Л.В.Трубачева*

Институт прикладной механики Уральского отделения РАН
426001, Ижевск, Горького, 222

*Удмуртский государственный университет
426057, Ижевск, Университетская, 1
ipm@ipm.uni.udm.ru

Поступила в редакцию 16 августа 2002 г.

Изучено вольтамперометрическое поведение церия (III), празеодима (III), неодима (III) и европия (III) на фоне растворов хлорида лития в присутствии диметилсульфоксида и четвертичных солей аммония с использованием в качестве индикаторных электродов ртутного капаящего, ртутного пленочного и импрегнированного графитового электродов. Найден оптимальные условия формирования аналитических сигналов Ce (III), Pr (III), Nd (III) и Eu (III), установлены концентрационные области существования линейных зависимостей предельных токов деполяризаторов от их содержания в анализируемом растворе, приведены результаты одновременного определения РЗЭ в модельных растворах.

Трубачев Алексей Владиславович – заведующий лабораторией физико-химических методов исследования Института прикладной механики Уральского отделения РАН, кандидат химических наук, доцент.

Область научных интересов – электрохимические методы анализа, теория и практика вольтамперометрии металлов в минерально-органических фоновых электролитах, экоаналитическая химия.

Автор более 100 научных публикаций в отечественных и зарубежных изданиях.

Шумилова Марина Анатольевна – старший научный сотрудник Института прикладной механики Уральского отделения РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов – электрохимические методы анализа, разработка высокоселективных способов вольтамперометрического определения металлов в многокомпонентных системах.

Автор более 30 научных публикаций.

Трубачева Лариса Викторовна – доцент кафедры неорганической и аналитической химии Удмуртского государственного университета, кандидат химических наук.

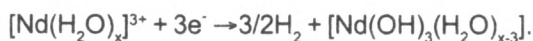
Область научных интересов – физико-химические методы анализа, исследование равновесий реакций комплексообразования в растворах, метрологическое обеспечение аналитических измерений.

Автор более 60 научных публикаций.

Изучению вольтамперометрического поведения ионов редкоземельных элементов посвящен ряд работ [1-7]. Отмечено, что в соответствии со строением электронных оболочек ионов РЗЭ при электрохимическом восстановлении могут иметь место как одноэлектронные переходы, так и переходы с участием 3 электронов, при этом про-

цесс осложнен предшествующей диссоциацией аквакомплексов металлов [1]. Так, при исследовании электрохимического поведения неодима (III) на галогенсодержащих фонах авторами [2] наблюдались два катодных пика, обусловленных хлорид-ионами и неодимом (III) соответственно. Природу второго пика авторы объясняют разря-

дом ионов водорода из аквакомплекса $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$, в котором часть молекул воды подвергается ионизации полем неодима (III) с образованием гидроксоавакомплекса:



Указанный пик образуется на фоне 1 М раствора хлорида лития при $\text{pH} \leq 4,0$, и значения его тока линейно зависят от концентрации неодима (III) в растворе в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Установлено также, что при больших значениях pH фоновый электролит катодный пик тока неодима (III) не формируется. В работе [5] показано, что празеодим (III) в растворах хлорида калия восстанавливается на РКЭ необратимо, при этом в электродной реакции участвуют 3 электрона. Европий (III) проявляет электрохимическую активность в кислых растворах ($\text{pH} = 3,0$) на фоне 0,25 М раствора LiCl [7]: электровосстановление протекает необратимо, предельный ток контролируется диффузией. В работах [8,9] было показано, что введение в анализируемый раствор в качестве составляющих фона-электролита органических компонентов с высокой сольватирующей способностью (например, диметилсульфоксида, пиридина и др.) позволяет повысить чувствительность и селективность определения. В связи с этим представляло интерес изучить вольтамперометрическое поведение ионов РЗЭ на фоне минерально-органических растворов, содержащих диметилсульфоксид и соли тетраалкиламмония.

Целью настоящей работы явилось нахождение оптимальных условий формирования четких аналитических сигналов ионов РЗЭ цериевой подгруппы (на примере церия, празеодима, неодима и европия) на фоне сильно сольватирующих минерально-органических электролитов с использованием различных типов индикаторных электродов.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на полярографическом анализаторе РА-2 (Чехия) при линейной развертке и скорости сканирования потенциала от 0,2 до 0,5 В/с. электродом сравнения служил нас.к.э. В качестве индикаторных электродов использовали ртутный капаящий электрод (РКЭ), ртутный пленочный электрод на серебряной подложке (РПЭ) и импрегнированный графитовый электрод, модифицированный Hg_2Cl_2 (ИГЭ). Значения pH электролитов устанавливали с помощью иономер И-120М добавлением растворов хлористоводородной кислоты или гидроксидов щелочных металлов. Растворы солей церия, празеодима, неодима и европия готовили из точных навесок соот-

ветствующих оксидов растворением их в 0,1 М HCl при умеренном нагревании. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «хч». Съемку вольтамперограмм проводили после предварительной деаэрации исследуемых растворов аргонном в течение 10 минут, температуру растворов поддерживали постоянной и равной 25 °С.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что введение в кислые растворы хлорида лития (pH 2-3) диметилсульфоксида (ДМС) приводит к формированию катодных волн исследуемых ионов РЗЭ в области потенциалов от –0,80 до –2,80 В в зависимости от концентрации ДМС и типа индикаторного электрода. Увеличение содержания ДМС в фоновом электролите вызывает смещение катодных потенциалов депольаризаторов в область более отрицательных значений, при этом предельные токи с возрастанием концентрации органического растворителя от 0,5 до 2,5 М увеличиваются для церия (III) в 2-2,5 раза, празеодима (III) и европия (III) – в 1,1 – 1,4 раза, неодима (III) – в 1,5 раза. Одновременно наблюдается улучшение воспроизводимости вольтамперограмм при формировании четких аналитических сигналов. На рис. 1 в качестве примера приведены вольтамперограммы растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ce (III), Pr (III) и Eu (III) в отсутствие и в присутствии ДМС (РКЭ).

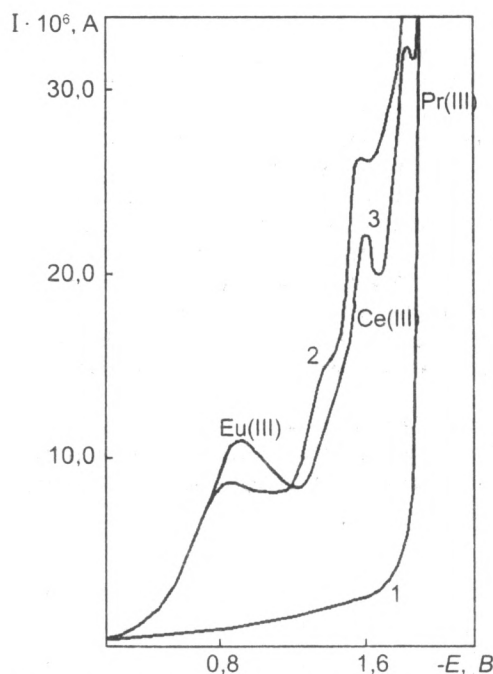
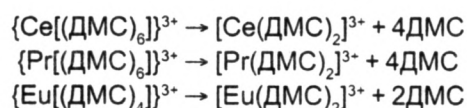


Рис.1. Катодные вольтамперограммы растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л церия (III), празеодима (III) и европия (III), на фоне 0,25 М LiCl , pH 3,0, HCl : 1 – фон (РКЭ, $v = 0,25 \text{ В/с}$, $t = 25 \text{ °С}$, нас.к.э.) 2 – в отсутствие ДМС; 3 – в присутствии 2,5 М ДМС;

Как следует из рис. 1, разность потенциалов пиков (ΔE) в отсутствие добавки ДМС составляет для пары европий-церий 0,45 В, для пары церий-празеодим 0,23 В, а в присутствии 2,5 М растворителя 0,74 В и 0,25 В соответственно. Ранее, при исследовании систем, содержащих ионы d-элементов, было показано [10], что причиной, вызывающей сдвиг катодных потенциалов деполяризаторов в область более отрицательных значений при добавлении в раствор ДМС, является образование комплексных частиц, включающих в состав координационной сферы молекулы органического растворителя. На основании изучения зависимостей равновесных потенциалов ($j_{\text{равн}}$) и токов обмена (i_0) церия, празеодима и европия от концентрации ДМС в растворе [10] определен состав преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде комплексов, что позволило предложить схемы химических реакций, предшествующих собственно электродному процессу:



Электрохимически активные формы комплексов, содержащие в составе координационной сферы по 2 молекулы растворителя, восстанавливаются на РКЭ необратимо, на что указывает удовлетворительное согласование экспериментальных значений предельных токов с вычисленными по уравнению Делакэ для необратимых процессов [11], а также величины стандартных констант скоростей электронного переноса [12], лежащие в области значений $< 2 \cdot 10^{-5}$ см/с. Природу предельных токов деполяризаторов в изучаемых условиях определяли, исходя из логарифмических зависимостей максимальных токов от скорости сканирования потенциала [13]. Найдено, что тангенсы углов наклона данных зависимостей принимают значения для церия, празеодима и европия в водных растворах 0,61, 0,60 и 0,52, в водно-органических – 0,72, 0,68 и 0,53 соответственно. Следовательно, при переходе к диметилсульфоксидным средам вклад адсорбции в предельные токи возрастает. Линейные зависимости предельных токов деполяризаторов от их концентрации в растворе сохраняются в области $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л для церия (III), $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л для празеодима (III) и $8,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для европия (III). В условиях оптимального проявления аналитических сигналов исследовано влияние сопутствующих ионов на вольтамперометрическое поведение церия, празеодима и европия на РКЭ. Установлено, что 50-крат-

ные избытки магния, алюминия, кальция, скандия, титана, кобальта, циркония, ниобия, тантала, урана и некоторых других элементов не оказывают влияния на значения предельных токов и не искажают вольтамперные кривые. В таблице приведены результаты одновременного определения церия, празеодима и европия в модельных растворах.

Результаты одновременного вольтамперометрического определения церия, празеодима и европия в модельных растворах (0,25 М LiCl, 2,5 М ДМС, pH 3,0, HCl)

№	Смесь	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	n	s_r
1	Ce	46,40	46,44	5	0,041
	Pr	35,40	35,37		0,051
	Eu	25,20	25,17		0,033
2	Ce	23,20	23,30	5	0,045
	Pr	47,20	47,24		0,060
	Eu	75,60	75,58		0,032

Четкие волны восстановления неодима (III) формируются на РПЭ в 1,0 М растворах хлорида лития в присутствии 0,6 М диметилсульфоксида при pH 2,5 (рис. 2), при этом прямо пропорциональная зависимость между величиной предельного тока и содержанием неодима (III) в растворе сохраняется в диапазоне концентраций деполяризатора $3 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

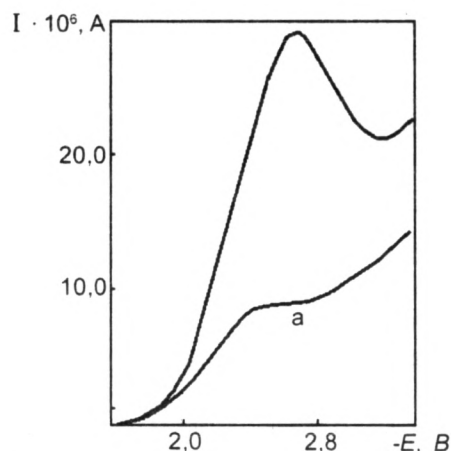


Рис. 2. Катодная вольтамперограмма $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора неодима (III) на фоне 1,0 М LiCl + 0,6 М ДМС, pH = 2,5, HCl; а – фон (РПЭ, $v = 0,5$ В/с, $t = 25$ °С, нас. к.э.)

В данных условиях удовлетворительные катодные волны неодима (III) фиксируются также на ИГЭ, причем линейная зависимость предельного тока от его концентрации соблюдается в интервале $6 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С уменьшением концентрации хлорида лития в фоновом растворе от 1,0 до 0,1 М катодные волны неодима (III) на ИГЭ становятся более «размытыми», но формируется

анодная волна при потенциале $-2,68$ В (рис.3, кривая "а"), предельный ток которой линейно зависит от содержания неодима (III) в растворе в диапазоне $3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

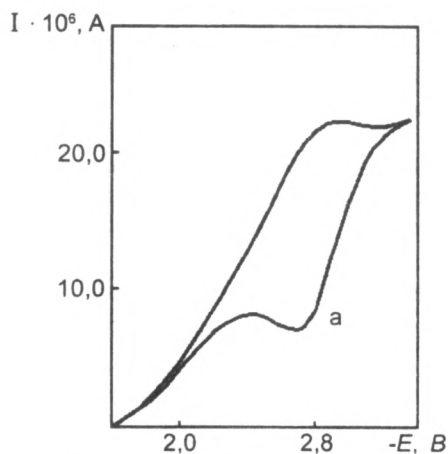


Рис.3. Катодно-анодная вольтамперограмма $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора неодима (III) на фоне $0,1$ М раствора LiCl + $0,6$ М ДМС, $\text{pH} = 2,5$, HCl (ИГЭ, $v = 0,5$ В/с, $t = 25$ °С, нас.к.э.)

На вольтамперограммах растворов неодима (III) и празеодима (III) при $\text{pH}=3,0$ (HCl) на фоне $0,005$ – $0,1$ М растворов бромистого тетраметиламмония (ТМАБ) на РПЭ фиксируются хорошо выраженные катодные волны обоих деполяризаторов (рис.4). Найдено, что линейные зависимости предельных катодных токов неодима и празеодима от их содержания в растворе при $C_{\text{ТМАБ}} = 0,05$ М соблюдаются в интервале $1,2 \cdot 10^{-4}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $8,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Увеличение концентрации ТМАБ ведет к сдвигу потенциалов восстановления в область более отрицательных значений и формированию второй катодной волны празеодима при $-2,15$ – $-2,20$ В (нас.к.э.).

Замена ТМАБ на тетраметиламмоний йодистый (ТМАЙ) приводит к формированию при $C_{\text{ТМАЙ}} = 0,1$ М четкого катодного пика празеодима с потенциалом $-1,75$ В и двух пиков неодима с потенциалами $-1,55$ В и $-2,32$ В. Однако появление в этом случае фоновых пиков с потенциалами $-1,48$ В и $-2,15$ В затрудняет использование ТМАЙ в качестве составляющей фона-электролита.

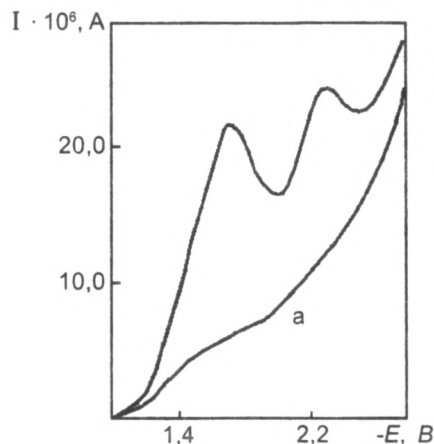


Рис.4. Катодная вольтамперограмма раствора, содержащего $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л празеодима (III) и неодима (III), на фоне $0,05$ М ТМАБ, $\text{pH} = 3,0$, HCl : а - фон (РПЭ, $v = 0,5$ В/с, $t = 25$ °С, нас.к.э.)

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность применения кислых водно-органических растворов ДМС и ТМАБ в качестве новых фоновых электролитов для прямого вольтамперометрического определения церия, празеодима, неодима и европия с использованием в качестве индикаторных электродов РКЭ, РПЭ и ИГЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И.Рябчиков, В.А.Рябухин. М.: Наука, 1966. 380 с.
2. Захаров М.С. Вольтамперометрическое поведение ионов неодима в растворах галогенидов щелочных металлов / М.С.Захаров, Н.Г.Захарова, Ю.Н.Жихарев // ЖАХ. 1994. Т.49, №3. С.277-281.
3. Chitale V.K. Polarographic study of the composition and stability constants of benzoate, protocatechinate and salicylate complexes of neodymium (III) / V.K.Chitale, K.S.Pitre // Nat. Acad. Sci. Lett. 1981. V.4, №6. P.247-248.
4. Khan F. Thermodynamic parameters and stability constants of Pr (III) and Nd (III) complexes with citraconic acid / F. Khan, A.V. Mahajani // J.Inst.Chem.India. 1982. V.54, № 4. P.157-158.
5. Chitale V.K. Study of electroreduction and kinetics of electrode reaction of praseodymium (III) in potassium chloride at a dropping mercury cathode / V.K.Chitale, K.S.Pitre // J.Indian Chem.Soc. 1983. V.60, №4. P.353-355.
6. Khan F. Polarographic determination of stability constants and thermodynamic parameters of the complexes of praseodymium (III) with hydroxylamine, hydrazine and phenylhydrazine / K.S.Pitre, V.K.Chitale, A.V.Mahajani // J.Indian Chem.Soc. 1984. V.61, № 2. P.165-166.
7. Trubachev A.V. New background electrolytes for rare-earth metals determination / A.V.Trubachev, L.V.Trubacheva, Ye.V.Milovidova // Euroanalysis-IX. Book of Abstr. Bologna (Italy). 1996. WeP43.
8. Трубочев А.В. Минерально-органические фоновые среды с высокой сольватирующей способностью – перспективные электролиты в вольтамперометрии металлов / А.В.Трубочев, Д.И.Курбатов, Л.В.Трубочева // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. научных трудов, посвященный

юбилею профессора В.Ф.Тороповой. Казань, 2000. С.283-289.

9. Трубачев А.В. Вольтамперометрическое поведение урана(VI) в сернокислых растворах пиридина / А.В.Трубачев, М.А.Шумилова, Л.В.Трубачева // ЖАХ. 2002. Т.57, № 3. С.283-287.

10. Курбатов Д.И. Изучение комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) в кислых водно-органических растворах / Д.И.Курбатов, А.В.Трубачев // ЖНХ. 1982. Т.27, № 9. С.2255-2266.

11. Delahay P. Theory of irreversibly waves in oscillogra-

phic polarography // J.Amer. Chem. Soc. 1953. V.75, № 5. P.1190-1196.

12. Гохштейн А.Я. Кинетическое уравнение необратимых реакций в осциллографической полярографии / А.Я.Гохштейн, Я.П.Гохштейн // Докл.АН СССР. 1960. Т.131, № 3. С.601-605.

13.Семерано Дж. Исследования в области осциллографической полярографии с линейным характером изменения напряжения / Дж. Семерано, Е. Вианелло // VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Докл.иностр.ученых. М., 1959. С.49-63.

* * * * *

THE VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF CERIUM SUBGROUP RARE EARTH ELEMENTS IONS IN MINERAL-ORGANIC BACKGROUND ELECTROLYTES WITH HIGH SOLVATING ABILITY

A.V.Trubachov, M.A.Shumilova, L.V.Trubachova

The voltammetric behavior of cerium(III), praseodymium(III), neodymium(III) and europium(III) on the background electrolytes of lithium chloride in the presence of dimethylsulfoxide and tetraalkylammonium salts has been studied using dropping mercury electrode, filmy mercury electrode and impregnated graphite electrode. The optimal conditions of Ce(III), Pr(III), Nd(III) and Eu(III) analytical signals formation have been found as well as the concentration depolarizer's range with linear plots of their limiting currents. Simultaneous voltammetric determination of rare earth elements ions results in model solutions.
